

PCT/JP03/15961

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12.12.03

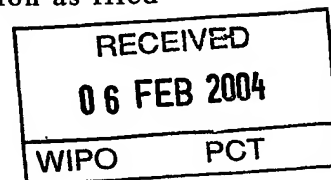
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 2 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 8 3 4 9 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 2 - 3 8 3 4 9 5 ]

出 願 人      財 団 法 人 大 阪 産 業 振 興 機 構  
Applicant(s):



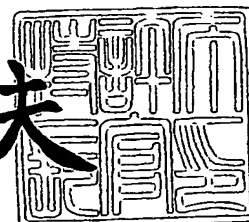
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   1 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 186854  
【提出日】 平成14年12月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B82B 1/00  
B82B 3/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県芦屋市朝日ヶ丘町14-5-401

【氏名】 山中 伸介

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東2-2-25 フランクビル30  
2号室

【氏名】 濱口 豪

## 【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市上京区中立売通室町西入三丁町465

【氏名】 宇埜 正美

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東3-4-32 プチメゾン205  
号室

【氏名】 黒崎 健

## 【特許出願人】

【識別番号】 801000061

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさ  
か内

【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

## 【代理人】

【識別番号】 100062144

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【代理人】

【識別番号】 100091465

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 久夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0118099

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物ナノホールアレイ、および酸化物ナノホールアレイの製造方法ならびにその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイ。

【請求項2】 遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる積層酸化物ナノホールアレイ。

【請求項3】 遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなり、金属微粒子を含み、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイ。

【請求項4】 遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる少なくとも第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイ。

【請求項5】 酸化アルミニウムが全酸化物の0.1容量%以上残留する請求項1ないし4のいずれかに記載のナノホールアレイ。

【請求項6】 遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を窒化してなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる窒化物ナノホールアレイ。

【請求項 7】 遷移元素、ⅠA 族元素、ⅡA 族元素、ⅢB 族元素、ⅣB 族元素、ⅤB 族元素、またはⅥB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を還元してなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる金属ナノホールアレイ。

【請求項 8】 遷移元素、ⅠA 族元素、ⅡA 族元素、ⅢB 族元素、ⅣB 族元素、ⅤB 族元素、またはⅥB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を炭化処理してなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる炭化物ナノホールアレイ。

【請求項 9】 ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\ \mu\text{m}$  以上の長さを有する請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のナノホールアレイ。

【請求項 10】 ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のナノホールアレイ。

【請求項 11】 酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法。

【請求項 12】 目標酸化物が、遷移元素、ⅠA 族元素、ⅡA 族元素、ⅢB 族元素、ⅣB 族元素、ⅤB 族元素またはⅥB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなる請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 上記フッ化物錯体イオンが  $0.1\ \text{mmol/l}$  以上の濃度で、水溶液中に存在する請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】 上記フッ化物錯体イオンが、式： $\text{MF}_x\text{Y}^-$ （但し、式中、M は遷移元素、ⅠA 族元素、ⅡA 族元素、ⅢB 族元素、ⅣB 族元素、ⅤB 族元素またはⅥB 族元素、 $x$  はフッ素原子の数、 $y$  は価数）の形で存在する水溶液として調整される請求項 11 記載の方法。

【請求項 15】 目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により形成される水酸化物を経由して形成される請求項 12 記載の方法。

【請求項 16】 上記テンプレートの酸化物と目標酸化物との置換反応工程が、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行なわれる請求項 11 記載の方法。

【請求項 17】 上記置換反応が大気圧下、0℃から80℃の範囲で行なわれる請求項 11 記載の方法。

【請求項 18】 上記置換反応が大気圧下、5℃から40℃の範囲で行なわれる請求項 11 記載の方法。

【請求項 19】 上記置換反応が、前後して行われる、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第1の置換反応と第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう第2の置換反応とからなり、少なくとも第1の金属酸化物と第2の金属酸化物の積層した酸化物ナノホールアレイを製造する請求項 11 記載の方法。

【請求項 20】 上記置換反応が、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンと第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なう置換反応からなり、少なくとも第1の金属と第2の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノホールアレイを製造する請求項 11 記載の方法。

【請求項 21】 上記置換反応が、少なくとも1種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも1種の金属微粒子を含む溶液で行なう置換反応からなり、金属微粒子を含む酸化物ナノホール構造を製造する請求項 11 記載の方法。

【請求項 22】 上記置換反応を光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なう請求項 11 記載の方法。

【請求項 23】 陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用することを特徴とする請求項 11～22のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 24】 孔が一方の面に規則的に広がっている構造を有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項 11～22のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 25】 孔が一方の面から他方の面に貫通する構造を有するテンプレートを使用することを特徴とする請求項 11～22のいずれかに記載のナノ構造体

の製造方法。

【請求項 26】 一方の面に直径 200 nm の孔を有し、他方の面に直径 20 nm の孔を有する構造を備えるテンプレートを使用することを特徴とする請求項 1 ~ 22 のいずれかに記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 27】 上記テンプレートのナノ構造が陽極酸化条件により調整される請求項 23 記載の方法。

【請求項 28】 請求項 11 の方法で製造された酸化物ナノホールアレイを加熱処理することを特徴とする酸化物ナノホールアレイの後処理方法。

【請求項 29】 請求項 11 の方法で製造された酸化物ナノホールアレイを還元処理して金属ナノホールアレイとすることを特徴とする金属ナノホールアレイの製造方法。

【請求項 30】 請求項 11 の方法で製造された酸化物ナノホールアレイを窒化処理して窒化物ナノホールアレイとすることを特徴とする窒化物ナノホールアレイの製造方法。

【請求項 31】 請求項 11 の方法で製造された酸化物ナノホールアレイを炭化処理して炭化物ナノホールアレイとすることを特徴とする炭化物ナノホールアレイの製造方法。

【請求項 32】  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50 \mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ/口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする光触媒用ナノホールアレイ。

【請求項 33】  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50 \mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ/口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cu}$  微粒子から選ばれる少なくとも 1 種を分散させたことを特徴とする可視光応答型触媒用ナノホールアレイ。

【請求項 34】  $\text{TiO}_2$ 、または  $\text{SiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少

なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、Ag が担持されてなるフォトリソリズム用ナノホールアレイ。

【請求項 35】  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、ナノホール中に  $\text{WO}_3$  が担持されてなることを特徴とするエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイ。

【請求項 36】  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  またはその混合物もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、電解液の接触用に用いる色素増感型太陽電池用ナノホールアレイ。

【請求項 37】  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、または  $\text{TiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とするリチウムイオンバッテリー正極用ナノホールアレイ。

【請求項 38】  $\text{ZnO}$ 、または  $\text{TiO}$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする熱電変換材料用ナノホールアレイ。

【請求項 39】  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、または  $\text{ZrO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が 100 以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、ナノホール中にナノ金属を埋め込んでなることを特徴とする熱電変換材料用ナノホールアレイ。

【請求項 40】  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以



上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とするガスセンサー用ナノホールアレイ。

【請求項41】  $\text{SnO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする湿度センサー用ナノホールアレイ。

【請求項42】  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とするおいセンサー用ナノホールアレイ。

【請求項43】  $\text{TiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする光センサー用ナノホールアレイ。

【請求項44】  $\text{TiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とするフォトニック結晶用ナノホールアレイ。

【請求項45】  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする高温フィルター用ナノホールアレイ。

【請求項46】  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする各種気体および各種液体の分離・滅菌フィルター用ナノホールアレイ。

【請求項 47】 式： $\text{MO}_b$ （但し、MはZr, Fe, Ni, Ti, またはSiである。bは酸素原子の数である。）で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、 $\text{Li}_2\text{O}$ を担持してなることを特徴とする $\text{CO}_2$ 固定材料用ナノホールアレイ。

【請求項 48】 式： $\text{Li}_a\text{MO}_b$ （但し、MはZr, Fe, Ni, Ti, またはSiである。aはリチウム原子の数であり、bは酸素原子の数である。）で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする $\text{CO}_2$ 固定材料用ナノホールアレイ。

【請求項 49】  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と $\text{SnO}_2$ のいずれか一種類の組を含む積層酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであることを特徴とする高密度記憶媒体用ナノホールアレイ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物ナノホールアレイ、および酸化物ナノホールアレイの製造方法ならびにその用途に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来の酸化物ナノ構造材料としては陽極酸化された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）が汎用されているに過ぎず、他の酸化物ナノ構造材料としては陽極酸化アルミナの微細構造を転写して形成される多孔質 $\text{TiO}_2$ （非特許文献1）、光電気化学エッチングにより $\text{TiO}_2$ 表面の微細構造を作成したナノ構造（非

特許文献 2) が提案されている。

【0003】

【非特許文献 1】

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. L1775-L1777 Part 2, No. 12B, 15 December 1992

【非特許文献 2】

第 18 回 固体・表面光化学討論会 (平成 11 年 11 月 29 日発表) 「光電気化学エッチングによる  $\text{TiO}_2$  表面の微細構造制御」

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前者の方法では、陽極酸化アルミナの微細構造を転写する方法であるため、生産性が悪く、しかも形成される微細構造の膜厚が  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  程度であるため、デバイスの各種機能要素として使用するには不十分であり、他方、後者の方法では光電気化学反応を受ける  $\text{TiO}_2$  材料のみが対象となり、しかも  $1300^\circ\text{C}$  という高温で 6 時間という長時間を要するため、生産性に問題がある。

そこで、本発明者らは、目標酸化物を、加工するのでなく直接所望の酸化物のナノホールアレイを製造する方法を目的として、鋭意研究の結果、陽極酸化条件によりナノ構造を制御し易い陽極酸化アルミナのナノ構造をテンプレートとすると、特定の置換反応により目標とする酸化物のナノホールアレイを容易に製造することができることを見出した。ここで、従来の陽極酸化アルミナのナノ構造は、図 1 に示すように基盤 1 に規則的な孔 2 が一方の面に広がっている状態であるが、本発明に係る酸化物ナノホールアレイ 3 の構造は、図 2 に示すように、長さ／口径比 (アスペクト比) が 100 以上のチューブ状体 4 が束状に集積している。したがって、本発明は下記従来方法のように電解法になじむ酸化アルミニウムに限定されることなく、構造耐性のあるナノホールアレイを提供することを第 1 の目的とする。

また、本発明の第 2 の目的は、各種酸化物のナノホールアレイを電解することな

く、直接製造する方法を提供することにある。

さらに、ナノホールアレイの各種酸化物は各種広い用途に利用可能である。したがって、本発明は酸化物ナノホールアレイの各種有用な用途を提供することを第3の目的とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、酸化アルミニウムからなるナノ構造体がフッ化物錯体イオンの存在する水溶液中でフッ化物錯体を構成する金属元素の酸化物と置換することを見出してなされたもので、遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイを提供するものである。

また、上記酸化物は遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造とすることもできる。

例えば、積層酸化物ナノホールアレイの具体例として、 $TiO_2$  ナノホールアレイと  $SnO_2$  ナノホールアレイが積層した積層酸化物ナノホールアレイが挙げられる。

さらに、酸化物に、金属微粒子を含め、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイとすることもでき、さらにまた、第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が束状に集積してなる酸化物ナノホールアレイとすることもできる。

例えば、金属微粒子分散の具体例として、Au、Ag、Pt 及び Cu からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んだ  $TiO_2$  ナノホールアレイが挙げられる。

また、複合酸化物ナノホールアレイの具体例として、 $La_2Ti_2O_7$  ナノホールアレイが挙げられる。

#### 【0006】

本発明に係るナノホールアレイは、陽極酸化アルミナのテンプレートを利用して目標酸化物により置換したものであるから、テンプレートの酸化アルミニウムが全酸化物の0.1容量%以上残留する。

残留酸化アルミニウムの除去が必要な場合の処理として、NaOHによるエッチングを行い、陽極酸化アルミナを溶解処理する。

#### 【0007】

本発明に係る酸化物ナノホールアレイは後処理により、窒化物ナノホールアレイ、金属ナノホールアレイ、炭化物ナノホールアレイとすることができる。

熱処理した酸化物ナノホールアレイでは、適切な熱処理を施すことで、ナノホールアレイに強度を持たせるとともに、その結晶性を上げ、性能を向上させることができる。窒化物ナノホールアレイ及び炭化物ナノホールアレイでは、窒化物、炭化物は硬度が高いことからインプリント材料として用いることができる。また、電気伝導性を持つものが多いので、通電加熱用フィルターとしても用いることができる。金属ナノホールアレイでは、金属は加工性が大きい様々な形状に加工しての利用が可能となる。また、電気伝導性がよいことから、電極用材料として用いることができる。

#### 【0008】

本発明によれば、ナノホールの貫通孔が少なくとも50 $\mu$ m以上の長さを有するナノホールアレイが得られる。ナノホールの長さ/口径比（アスペクト比）が100以上であるから、各種デバイスの機能材料として有用である。

#### 【0009】

本発明は、酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する反応工程を含むことを特徴とする酸化物ナノ構造体の製造方法にある。

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、一定の水溶液中への浸漬によって、目標酸化物で置換することで、目標酸化物のナノホールアレイを製造することができる。

## 【0010】

目標酸化物は、遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IV B族元素、VB族元素またはVIB族元素であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であれば、テンプレートの酸化物と置換することが可能である。水溶液中の上記フッ化物錯体イオンは0.1 mmol/l以上の濃度であると、好ましい置換反応速度を得ることができる。

## 【0011】

上記フッ化物錯体イオンは、式： $MF_x^{y-}$ （但し、式中、Mは遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IV B族元素、VB族元素またはVIB族元素を、xはフッ素原子の数を、yは価数を示す）の形で存在する水溶液として調整される。

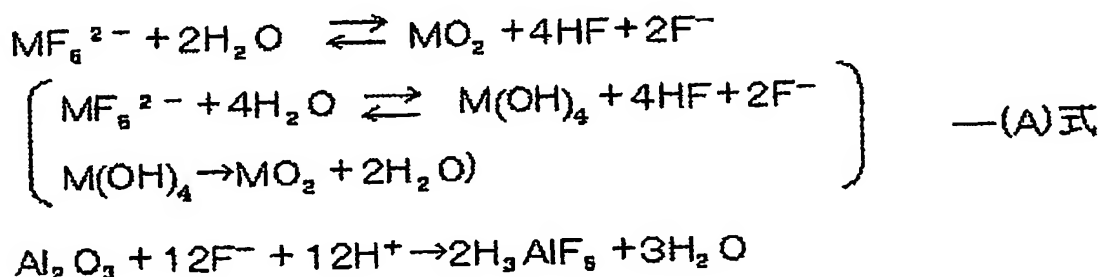
## 【0012】

上記フッ化物錯体イオン $MF_x^{y-}$ は水溶液中で水酸化物と平衡状態にあり、 $Al_2O_3$ の溶解に伴い、目標酸化物またはその前駆物質である水酸化物の形成が同時に進行すると思われる。したがって、目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により水酸化物を形成する金属元素からなる群から選ばれるのがよい。

## 【0013】

上記テンプレートの酸化物と目標酸化物との置換反応工程は、例えばフッ化物錯体イオン $MF_6^{2-}$ が $MF_6^{2-}$ の時、次の式(A)の反応式で示されるように、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行なわれるように制御される。

## 【化1】



## 【0014】

上記置換反応は大気圧下、0℃から80℃、好ましくは5℃から40℃の範囲で行なわれるのが好ましい。0℃未満では置換反応速度が十分でなく、80℃を超えると析出酸化物粒径が不均一で、形状制御が困難となるからである。

## 【0015】

上記置換反応は、前後して行われる複数の置換反応からなり、第1の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第1の置換反応を行い、次いで第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第2の置換反応を行うと、第1の金属酸化物と第2の金属酸化物の積層した酸化物ナノホールアレイを製造することができる。

## 【0016】

上記置換反応が、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンと第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なわれると、少なくとも第1の金属と第2の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノホールアレイを製造することができる。

## 【0017】

上記置換反応が、少なくとも1種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも1種の金属微粒子を含む溶液で行なわれると、金属微粒子を含む酸化物ナノホール構造を製造することができる。

## 【0018】

本発明にかかる置換反応は、光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行なうことにより置換反応を促進することができる。

ここで、光照射とは、反応時に任意の光を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。

また、放射線照射とは、反応時に任意の放射線を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。但し、一般に光照射よりも高エネルギーを付与することができる。

。

超音波照射とは、反応時に超音波を照射し、外部からエネルギーを付与するとともに攪拌を行うことをいう。それによって反応の促進や結晶方位・結晶性の制

御を行うこと、また、反応に均一性を持たせることができる。

#### 【0019】

フッ化物錯体イオンの存在する水溶液中で、置換反応を起こす典型的な酸化物として、酸化アルミニウムが挙げられる。したがって、本発明では、陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用するのが好ましいことを見出した。本明細書において、テンプレートとは、本発明方法において用いる、酸化物からなる出発型材であって、最終目的酸化物の形状または構造によって適宜選択できる形状または構造をいう。

上記テンプレートのナノ構造体としては、図19の概略断面図に示すような基盤101に規則的な孔102が一方の面に広がっている状態であってもよいし、図20の概略断面図に示すようにテンプレートの基盤103の一方の面から他方の面に貫通する孔104が存在する状態であってもよいし、図21の概略断面図に示すように基盤105の一方の面は直径200nmの孔106を有し、他方の面は直径20nmの孔107を有する構造であってもよい。好ましくは、図21に示すような一方の面は直径200nmの孔106を有し、他方の面は直径20nmの孔107を有するテンプレートであることを見出した。

上記テンプレートのナノ構造は、陽極酸化条件である電解液種類、電解液濃度、電解電圧等の条件により調整可能である。例えば、電解電圧は口径の大きさに比例し、電解電圧5～250Vでは口径10～500nmとなる。また、電解電圧の大きさによって、電解液の種類を変えるのがよい。電解電圧5～30Vでは電解液として硫酸を用い、電解電圧30～120Vではシュウ酸を用い、電解電圧120～250Vでは磷酸を用いる。

#### 【0020】

本発明方法で製造された酸化物ナノホールアレイには種々の後処理を施すことができる。例えば、加熱処理することにより酸化物ナノホールアレイを焼結させ、強度を向上させることができる。また、酸化物ナノホールアレイを還元処理して、金属ナノホールアレイとすることができる。さらに、酸化物ナノホールアレイを窒化処理して窒化物ナノホールアレイとすることもできる。さらにまた、酸



化物ナノホールアレイを炭化処理して炭化物ナノホールアレイとすることもできる。

ここで、上記加熱処理条件、還元処理条件、窒化処理条件、炭化処理条件としては、次の条件を選ぶのが好ましい。

加熱処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間、電子レンジにかける。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、任意の温度にて焼結する。

還元処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間電子レンジにかける。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、真空中もしくは還元雰囲気下で焼結する。

窒化処理条件：酸化物ナノホールアレイを真空中もしくは還元雰囲気下で熱処理することで金属ナノホールアレイにまで還元した後、窒素ガスもしくはアンモニアガスと高温にて反応させることで窒化物ナノホールアレイを得る。もしくは、ナノホールアレイを炭素と混合し、窒素ガスもしくはアンモニアガス中にて高温で反応させる。

炭化処理条件：酸化物ナノホールアレイを真空中もしくは還元雰囲気下で熱処理することで金属ナノホールアレイにまで還元した後、炭素と混合し、高温にて反応させることで炭化物ナノホールアレイを得る。

#### 【0021】

本発明に係る酸化物ナノホールアレイの用途を列挙すれば、次の通りである。

1)  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、光触媒用材料として有用である。特に、広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

#### 【0022】

2)  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを

有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、壁内にAg、Pt及びCu微粒子から選ばれる少なくとも1種を分散させることで可視光応答型光触媒用材料として有用である。特に広い比表面積を有することから高い光触媒活性が得られる。

#### 【0023】

3)  $\text{TiO}_2$ 、または $\text{SiO}_2$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、Agが担持されることによりフォトクロミズム用ナノホールアレイとして有用である。特に、Agを多く担持させることができるので、「色を保存する」フォトクロミズム機能を増大させることができる。

#### 【0024】

4)  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、または $\text{SiO}_2$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイはまた、ナノホール中に $\text{WO}_3$ を担持することによりエネルギー貯蔵型光触媒用ナノホールアレイとして有用である。特に、ナノホール中の $\text{WO}_3$ は光を貯蔵し、さらに貯蔵した光で触媒特性を得ることができる新たな光触媒材料を提供する。

#### 【0025】

5)  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ またはその混合物またはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、色素増感型太陽電池ナノホールアレイとして有用である。特に、電解液との接触面積を増加させ、反応性を飛躍的に高めることができる。

#### 【0026】

6)  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、または $\text{TiO}_2$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50$

$\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、リチウムイオンバッテリー正極として有用である。正極における反応面積を増大させることができるので、2次電池の性能を飛躍的に向上させることができる。

#### 【0027】

7)  $\text{ZnO}$ 、または $\text{TiO}$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。

#### 【0028】

8)  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、または $\text{ZrO}_2$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイの場合は、ナノホール中にナノ金属を埋め込むと、熱電変換材料として有用である。熱伝導率を低く保ったまま、電気伝導率のみを向上させることができる。

#### 【0029】

9)  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、ガスセンサー用ナノホールアレイとして有用である。比表面積が大きいために、気体分子の吸着面積が増大し、センサー特性の向上に役立つ。

#### 【0030】

10)  $\text{SnO}_2$ からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、湿度センサー材料として有用である。

## 【0031】

11)  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  またはその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、においセンサー用ナノホールアレイとして有用である。

## 【0032】

12)  $\text{TiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは光センサー用ナノホールアレイとして有用である。

## 【0033】

13)  $\text{TiO}_2$  からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、フォトニック結晶用ナノホールアレイとして有用である。

## 【0034】

14)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、耐久性に優れた高温フィルター用ナノホールアレイとして有用である。例えば、ダイオキシン用フィルターとして有用である。

## 【0035】

15)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu\text{m}$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ／口径比（アスペクト比）が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、各種気体及び各種液体の分離、滅菌フィルター用ナノホールアレイとして有用である。例えば、医療ガスの分離・滅菌、その他、細胞の分離、環境ホルモン等の難処理物の分離、分解、FP（核分裂生成物）の分離・固定化、各種廃液の浄化フィル

ターとして有用である。

【0036】

16) 式:  $MO_b$  (但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、またはSiである。bは酸素原子の数である。) で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu m$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ/口径比 (アスペクト比) が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイであって、 $Li_2O$  を担持した材料は  $CO_2$  固定材料として有用である。

【0037】

17) 式:  $Li_aMO_b$  (但し、MはZr、Fe、Ni、Ti、またはSiである。aはリチウム原子の数であり、bは酸素原子の数である。) で示される酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu m$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ/口径比 (アスペクト比) が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは  $CO_2$  固定材料として有用である。

【0038】

18)  $Fe_2O_3$  と  $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$  と  $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$  と  $SnO_2$ 、 $Fe_3O_4$  と  $ZrO_2$ 、 $Fe_3O_4$  と  $TiO_2$ 、 $Fe_3O_4$  と  $SnO_2$  のいずれか一種類の組を含む積層酸化物からなり、ナノホールの貫通孔が少なくとも  $50\mu m$  以上の長さを有し、ナノホールの長さ/口径比 (アスペクト比) が100以上であるナノホールの貫通孔が束状に集積してなるナノホールアレイは、高密度記憶媒体用ナノホールアレイとしても有用である。

【0039】

【発明の実施の形態】

本発明は次の工程により実施される。

テンプレートの作成

基盤として用いる陽極酸化アルミナは高純度アルミニウムを陽極酸化することによって得られる。必要であれば、こうして得た陽極酸化アルミナに適切な処理を施すことによって陽極酸化アルミナを貫通孔とする。

【0040】

フッ化物錯体イオン水溶液の調整

目的となる金属を含むフッ化物錯体溶液を  $0.1 \text{ mmol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$  の濃度に調整する。代表的な調整の方法として以下に3種類の方法を示す。

1)  $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$  (但し、式はMを4価として換算した時の一般式で、式中、Mは遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素またはVIB族元素を示す。) を純水に溶解し、適切な濃度に調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

2)  $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$   $1.0 \text{ mol/l}$  に  $\text{MOOH}$  (但し、式はMを3価として換算したときの一般式で、Mは遷移元素、I A族元素、II A族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素を示す) もしくは  $\text{MO}_c$  ( $c$  は酸素原子の数である。) を溶解し飽和させる。その後、溶液を適切な濃度に希釈することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

3) 純水に  $\text{MF}_d$  ( $d$  はフッ素原子の数である。) を溶解し、適切な濃度で調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

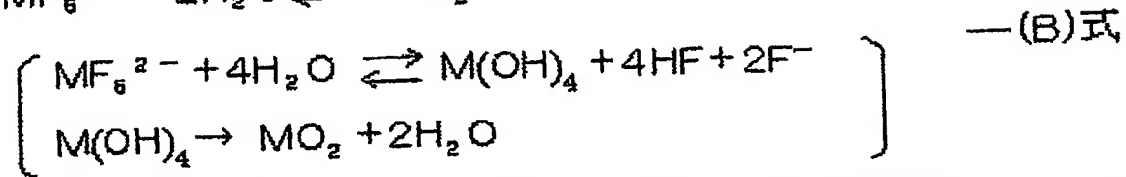
#### 【0041】

##### 置換反応

本発明に係る置換技術とは、無機溶液プロセスにおいて、目的とする酸化物の析出反応が起これると同時に、基盤である陽極酸化アルミナの溶解反応が起これるのである。従来の転写技術では、まず図3に示す基盤1 (陽極酸化アルミナ) の孔2の中にPMMA (Polymethylmethacrylate) 等の有機物5を充填し (図4)、その後陽極酸化アルミナ1を溶解し充填物5を取り出す (図5)。もう一度目的とする物質6で転写をした後に (図6)、PMMAを溶解することで目的とする酸化物ナノ構造体6を得る技術 (図7) であり、何度も同じ工程を繰り返す必要があるが、本発明に係る置換技術によると、一つの工程で図3の状態から図8に示すようなチューブ状体4が束状に集積したナノホールアレイ3を得ることができる。

図9を用いて説明する。段落【0042】で作成したフッ化物錯体イオン水溶液に段落【0043】の陽極酸化アルミナを垂直に浸した。そのまま、適切な温度に保ったまま数十分から数時間放置し、酸化物ナノホールアレイを得た。金属フッ化物錯体イオン水溶液を含む水溶液は、

## 【化2】



で表される平衡状態にあり、この平衡を右に進めるために陽極酸化アルミナの溶解反応

## 【化3】



を用いた。その結果、目的とする酸化物でチューブ状のナノホール貫通孔が束状に集積した構造が得られる。

## 【0044】

## 後処理

ナノホールアレイを純水中で数十秒間超音波洗浄した後にアセトン中にて数十秒間超音波洗浄を行う。この処理によってナノホールアレイ表面に析出した析出物を取り除くことができる。

## 【0045】

## 湿式太陽電池構成

図10に色素増感型太陽電池の模式図を示す。一般的には、透明な導電性ガラス板に $\text{TiO}_2$ などの半導体粉末を焼き付け、更に色素を吸着させた電極を負極として用い、同じく導電性ガラス板の正極、そしてその間に電解質を挟んだような構造をしている。(1) このセルに光が入射すると色素が光を吸収し、電子を放出する。(2) この電子は、半導体である $\text{TiO}_2$ にすばやく移動し、電極に伝わり、対極にて電解質を還元する。(3) 電解質は色素に電子を与えることで酸化され、再び始めの状態に戻る。この(1)～(3)の工程を繰り返すことにより電気を発生させる。負極に用いている $\text{TiO}_2$ 粉末の代わりに $\text{TiO}_2$ ナノホールアレイを用いることで、電極と電解質との接触面積を大幅に向上させることができることから、良い光電変換効率を得られる。

## 【0046】

## 光触媒材料

図 11 に光触媒材料の模式図を示す。TiO<sub>2</sub> に光が入射すると電子・ホール対が生成される。この電子やホールが外部に放出されることで酸化・還元反応が生じる。TiO<sub>2</sub> ナノホールアレイを用いることで、TiO<sub>2</sub> の光を吸収する面積が増大することから、良い分解効率が得られる。

【0047】

## 熱電変換材料

図 12 に熱電変換材料の模式図を示す。熱電変換材料とは、ゼーベック効果を利用して熱を電気に直接変換する材料である。p 型半導体及び n 型半導体のそれぞれの両端に温度差をつけることによって、半導体内に電気的な偏りができ、熱起電力を発生させることができる。

熱電変換材料の性能向上のためには、高い電気伝導率とゼーベック係数並びに低い熱伝導率を同時に併せ持つことが要求される。酸化物ナノホールアレイのホール中に金属元素を充填した複合材料が開発できれば、酸化物部分で高いゼーベック係数を、金属部分で高い電気伝導率を得ることができる。また、酸化物ナノホールアレイの壁面の厚さをシングルナノサイズとすることで、電気キャリアはそのままフォノンのみを散乱させることが可能となり、延いては格子熱伝導率を大幅に低減できる。酸化物ナノホールアレイの種類としては、バルク材でも高い性能を示す ZnO が理想的であるが、TiO<sub>2</sub> 等のその他の酸化物についても充填した金属部分で効率的な電気伝導が達成できれば、高い性能を得ることができる。

【0048】

## Li イオンバッテリー

図 13 に Li イオンバッテリーの模式図を示す。Li イオンバッテリーは正極材料・負極材料が電解質の Li イオンと反応し、充電・放電を行う。正極に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノホールアレイを用いることで、電解質との反応面積が大きくなるために、エネルギー密度が大きくなる。

【0049】

## 【実施例 1】



(SnO<sub>2</sub> ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板(形状、寸法: 13φの円盤, Whattman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H<sub>2</sub>Oと(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>6</sub>とで0.1mol/lのフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液に25℃で60分間放置すると、基板の陽極酸化アルミナがSnO<sub>2</sub>で置換されたナノホールアレイが得られた。図14はその顕微鏡写真を示す。

【0050】

## 【実施例2】

(TiO<sub>2</sub> ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板(形状、寸法: 13φの円盤, Whattman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H<sub>2</sub>Oと(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に10℃で240分間放置すると、基板の陽極酸化アルミナがTiO<sub>2</sub>で置換されたナノホールアレイが得られた。図15はその顕微鏡写真を示す。

【0051】

## 【実施例3】

(ZrO<sub>2</sub> ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板(形状、寸法: 13φの円盤, Whattman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H<sub>2</sub>Oと(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>とで0.05mol/lのフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液に25℃で120分間放置すると、基板の陽極酸化アルミナがZrO<sub>2</sub>で置換されたナノホールアレイが得られた。図16はその顕微鏡写真を示す。

【0052】

## 【実施例4】

## (FeOOH ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板(形状、寸法: 13φの円盤, Whattman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、NH<sub>4</sub>F・HF 0.1mol/lとFeOOHとで7mmol/lのフッ化鉄錯体溶液を調整し、該溶液に20℃で120分間放置すると、基板の陽極酸化アルミナがFeOOHで

置換されたナノホールアレイが得られた。図 17 はその顕微鏡写真を示す。

### 【0053】

#### 【実施例 5】

(ZnO ナノホールアレイの作成)

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板 (形状、寸法: 13  $\phi$  の円盤, Whatman 社製 商品名 anodisc) を用意し、他方、 $H_2O$  と  $ZnF_2$  とで 0.1 mol/l のフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液に 20℃ で 120 分間放置すると、基板の陽極酸化アルミナが ZnO で置換されたナノスルーホールアレイが得られた。図 18 はその顕微鏡写真を示す。

### 【0054】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、一定の水溶液中への浸漬によって、目標酸化物で置換してナノホールを製造できる。本発明によれば、各種酸化物のナノホールアレイを製造することができるので、各種デバイスの機能材料ならびに各種フィルターとして有用なナノホールアレイを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 陽極酸化アルミナのナノ構造の概略図である。
- 【図 2】 本発明に係るナノホールアレイの概略図である。
- 【図 3】 陽極酸化アルミナの概略断面図である。
- 【図 4】 陽極酸化アルミナに PMMA を注入した時の概略断面図である。
- 【図 5】 陽極酸化アルミナを溶解した時の概略断面図である。
- 【図 6】 目的とする酸化物を注入した時の概略断面図である。
- 【図 7】 PMMA を溶解した時の概略断面図である。
- 【図 8】 置換反応で作成したナノホールアレイの概略図である。
- 【図 9】 本発明方法の置換工程を示す概念図である。
- 【図 10】 本発明の酸化チタンナノホールアレイを湿式太陽電池に適用した場合の概念図である。
- 【図 11】 本発明の酸化チタンナノホールアレイを光触媒材料に適用した場合の概念図である。

【図12】 本発明の酸化亜鉛ナノホールアレイを熱電変換材料に適用した場合の概念図である。

【図13】 本発明の酸化バナジウムナノホールアレイをリチウムイオンバッテリーの正極に適用した場合の概念図である。

【図14】  $\text{SnO}_2$  ナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【図15】  $\text{TiO}_2$  ナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【図16】  $\text{ZrO}_2$  ナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【図17】  $\text{FeOOH}$  ナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【図18】  $\text{ZnO}$  のナノホールアレイの顕微鏡写真である。

【図19】 一方の面のみに孔を有するテンプレートの概略断面図

【図20】 貫通孔が存在するテンプレートの概略断面図

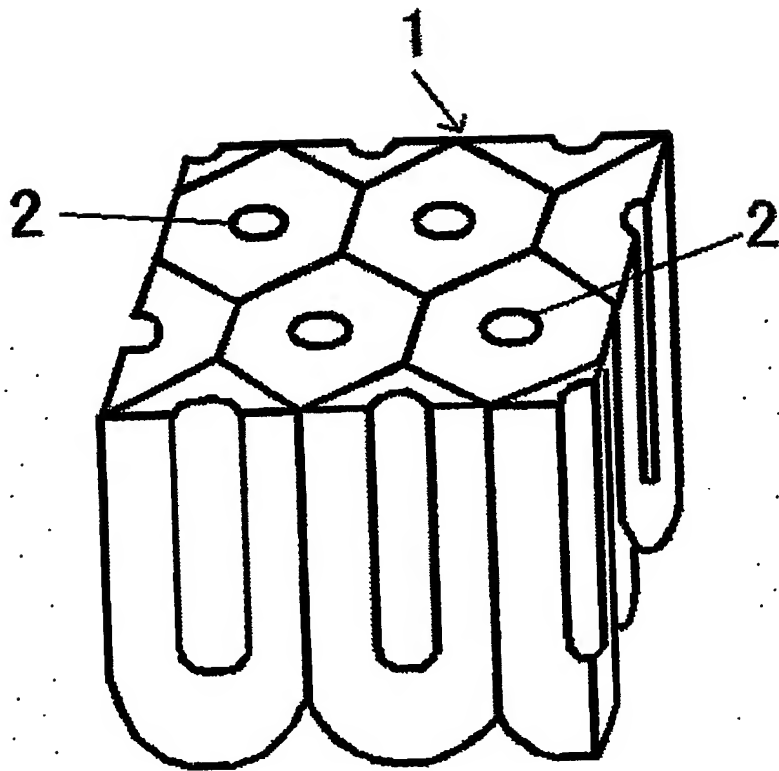
【図21】 一方の面に直径200nmの孔を有し他方の面に直径20nmの孔を有するテンプレートの概略断面図

【符号の説明】

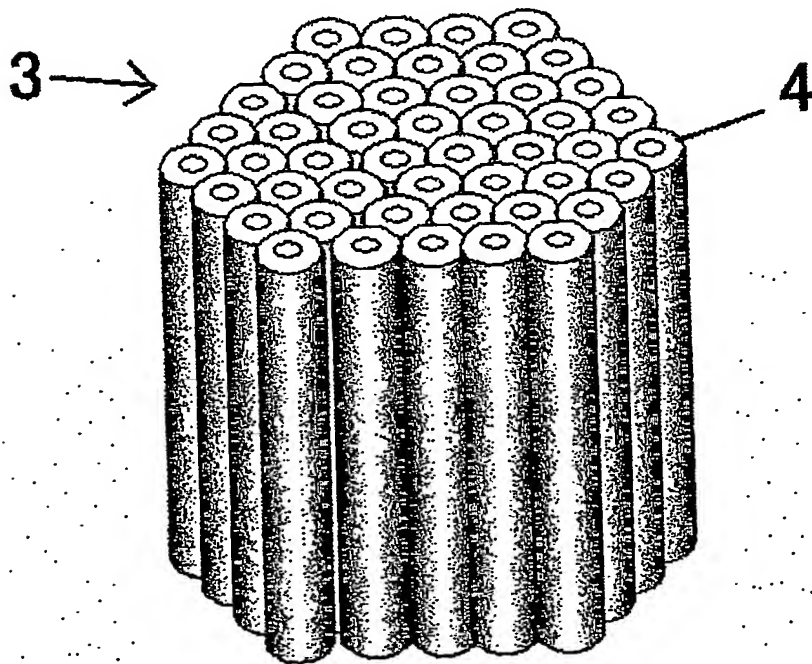
- 1、101、103、105 基盤
- 2、102、104、106、107 孔
- 3 酸化物ナノホールアレイ
- 4 チューブ状体
- 5 充填物
- 6 目的とする酸化物ナノ構造体

【書類名】 図面

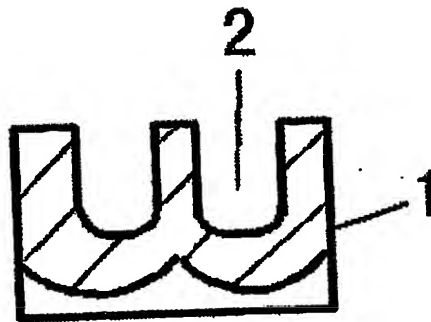
【図 1】



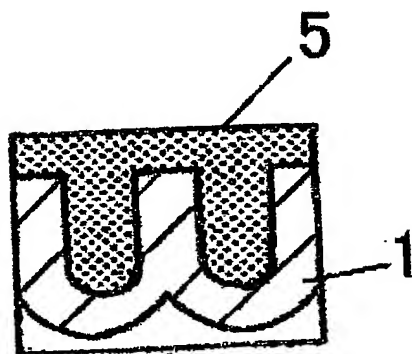
【図 2】



【図 3】

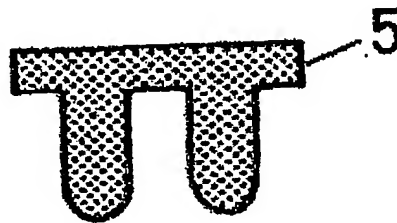


【図 4】



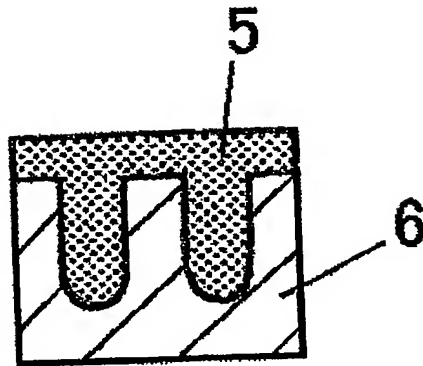
陽極酸化アルミナに  
PMMAを注入

【図 5】



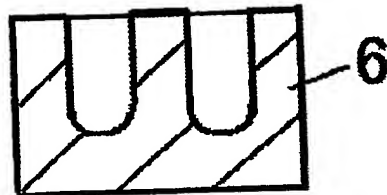
陽極酸化アルミナを溶解

【図 6】



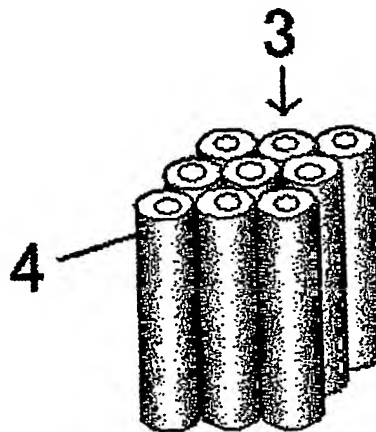
目的とする酸化物を注入

【図 7】



PMMAを溶解

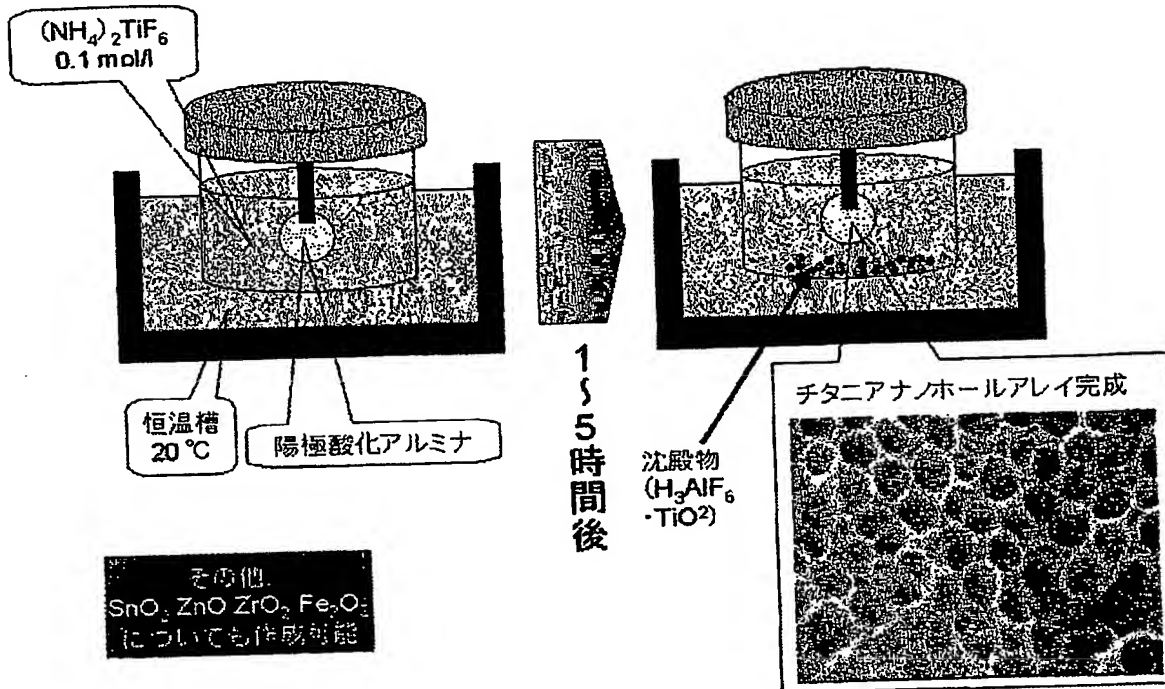
【図 8】



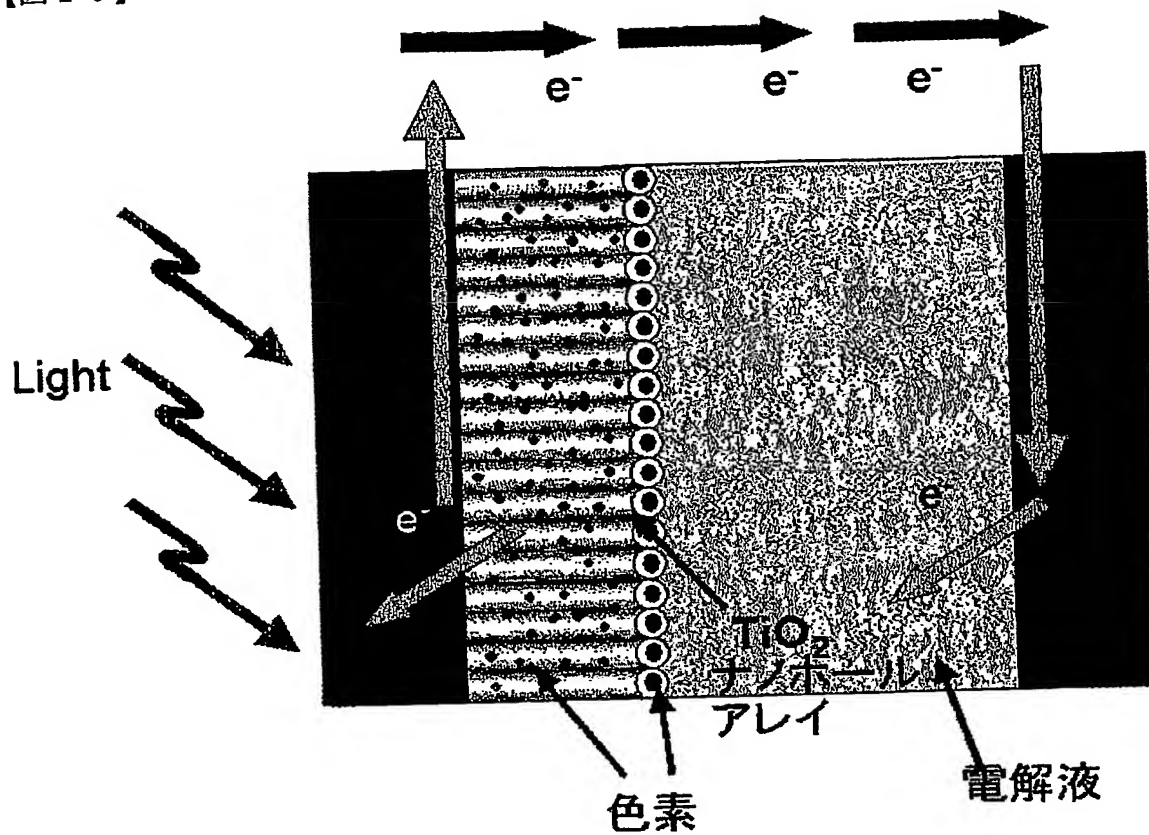
置換反応でナノホールアレイを作成

【図 9】

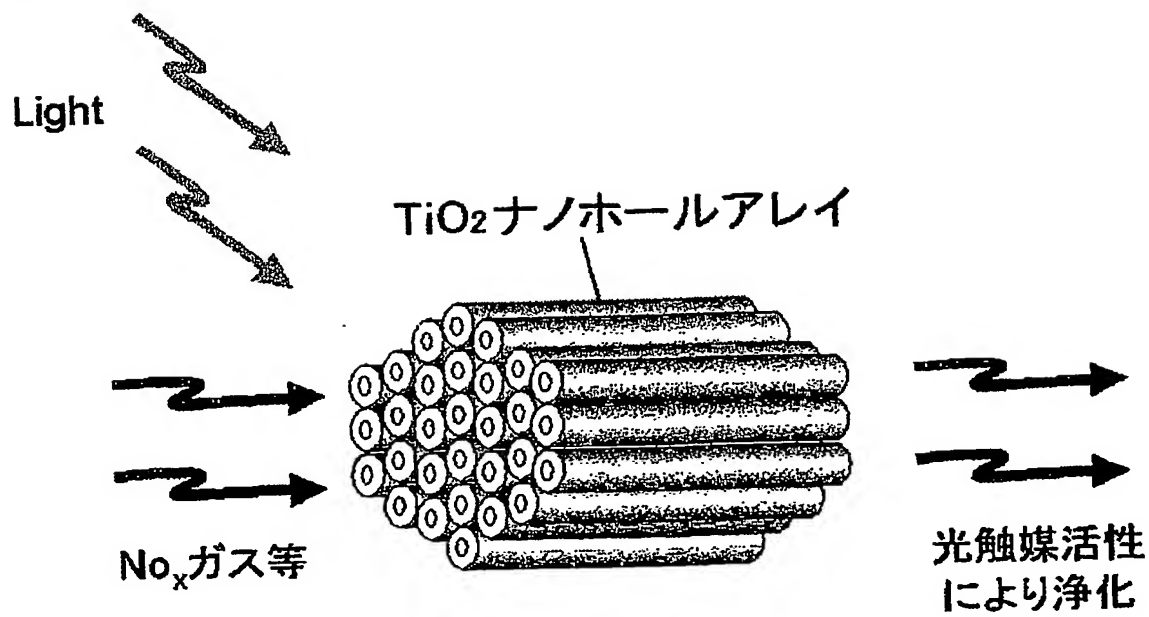
酸化物ナノホールアレイの作成方法(例:チタニアの場合)



【図10】

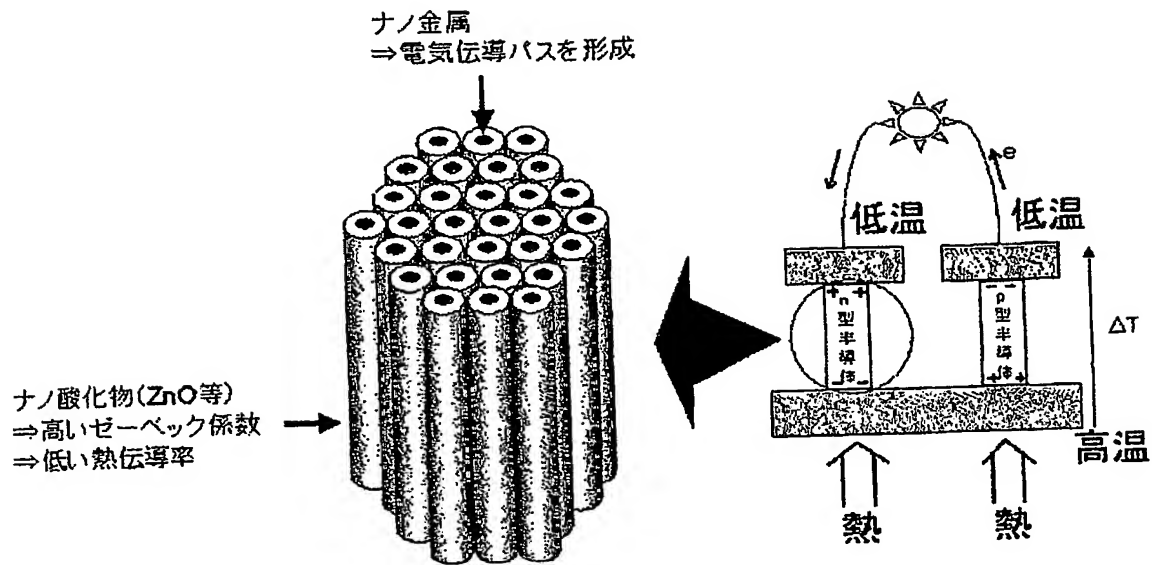


【図11】



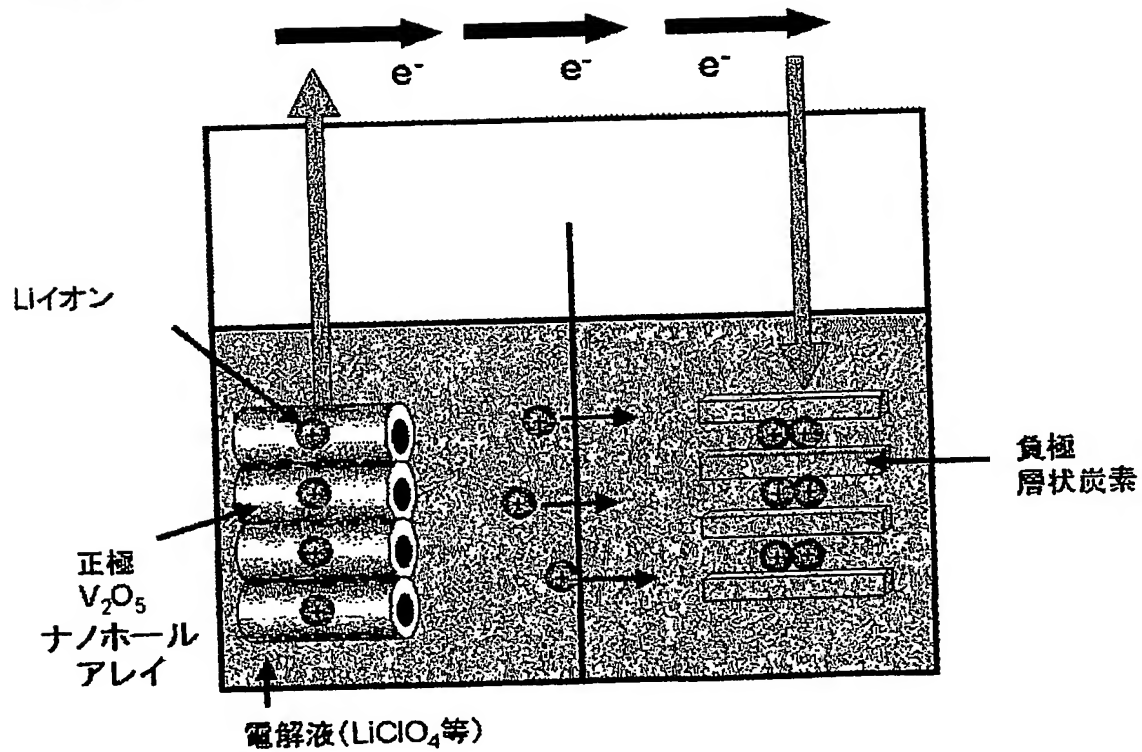


【図 12】

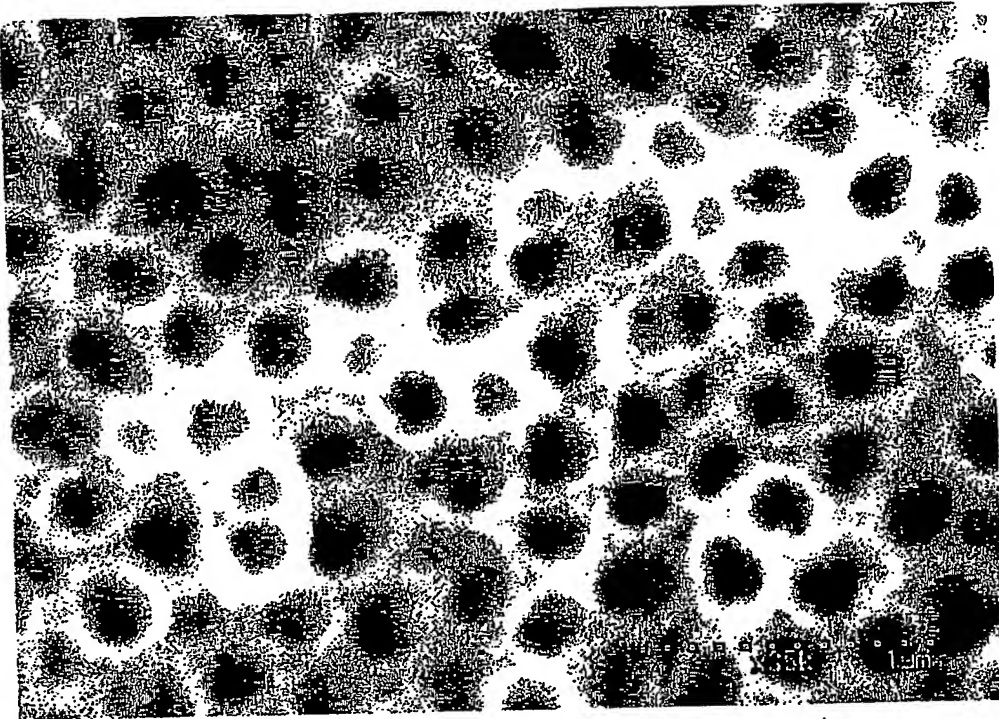


【図 13】

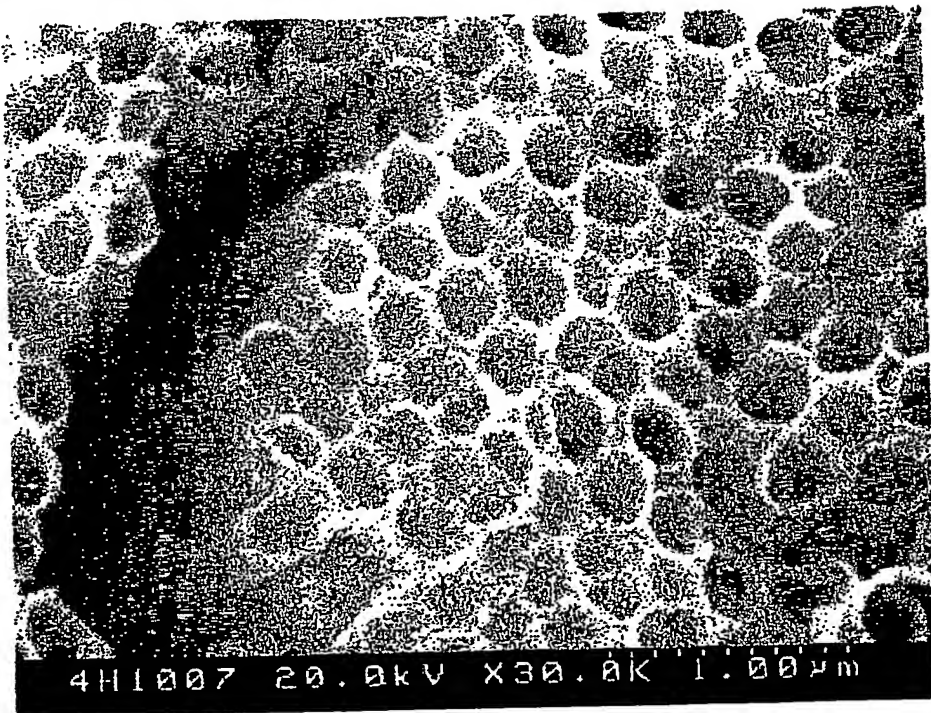
充電時



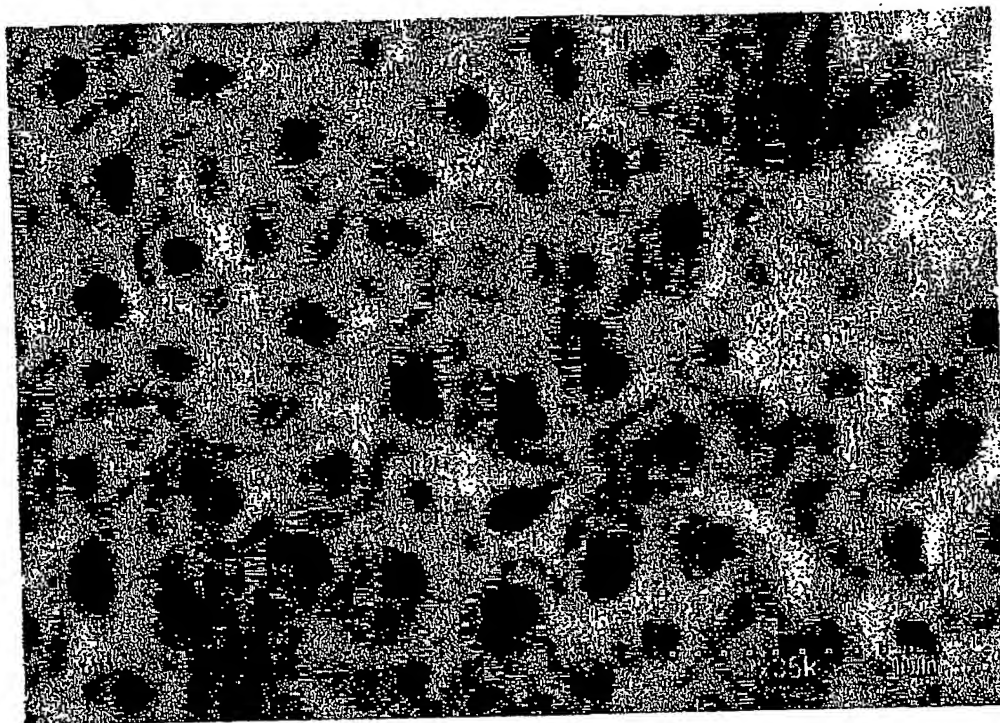
【図14】



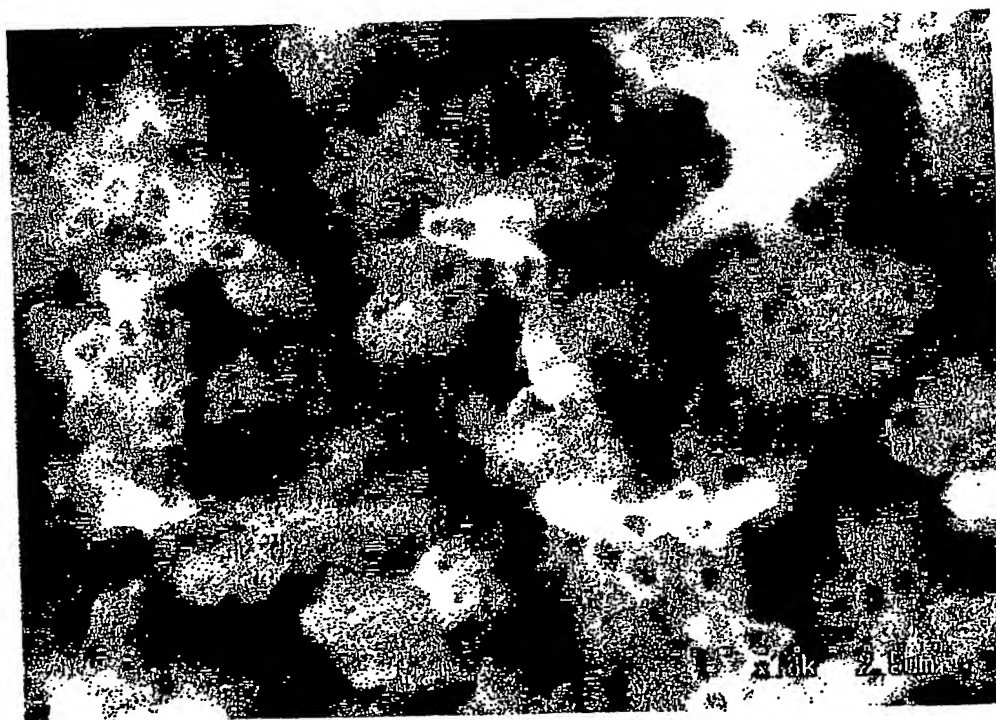
【図15】



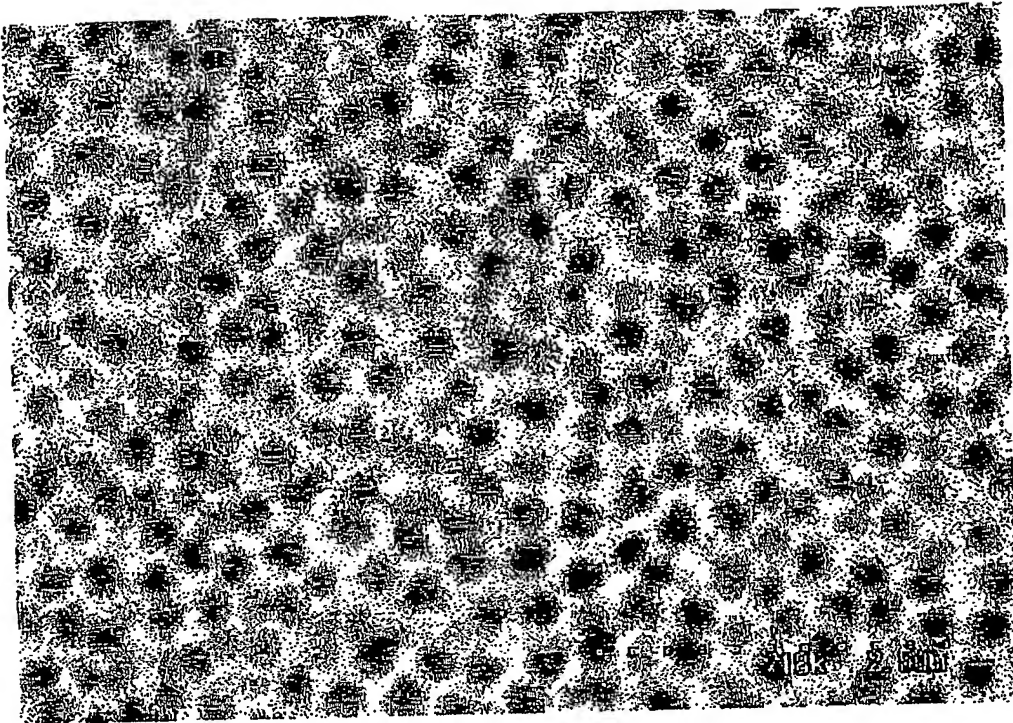
【図16】



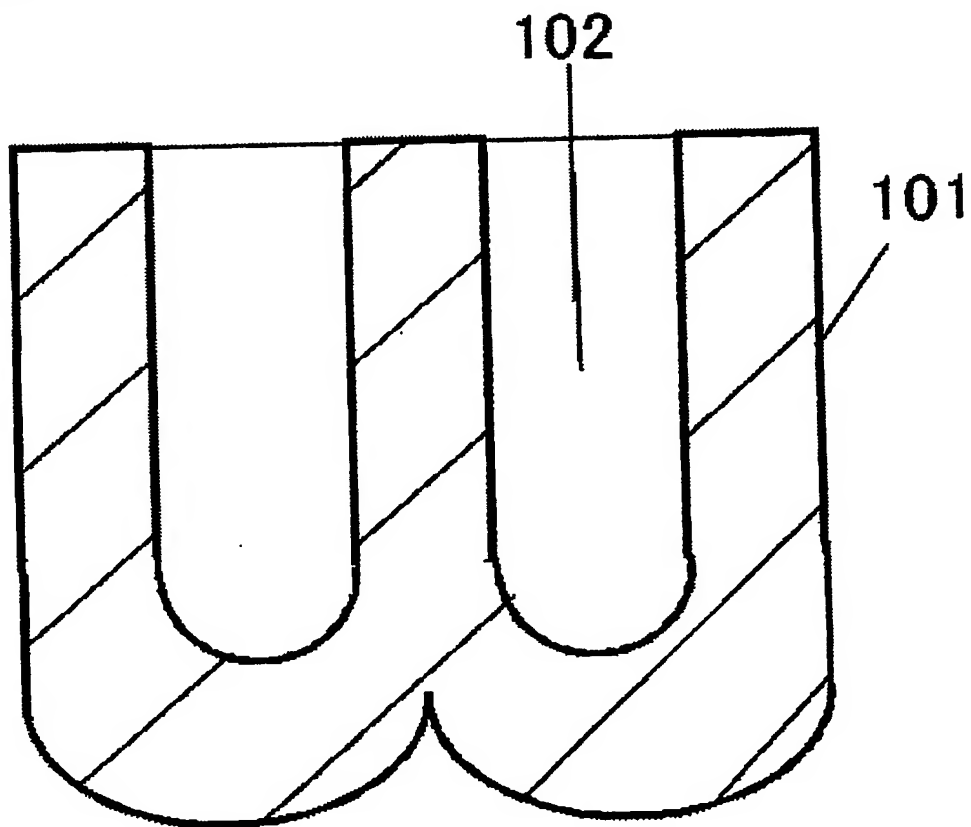
【図17】



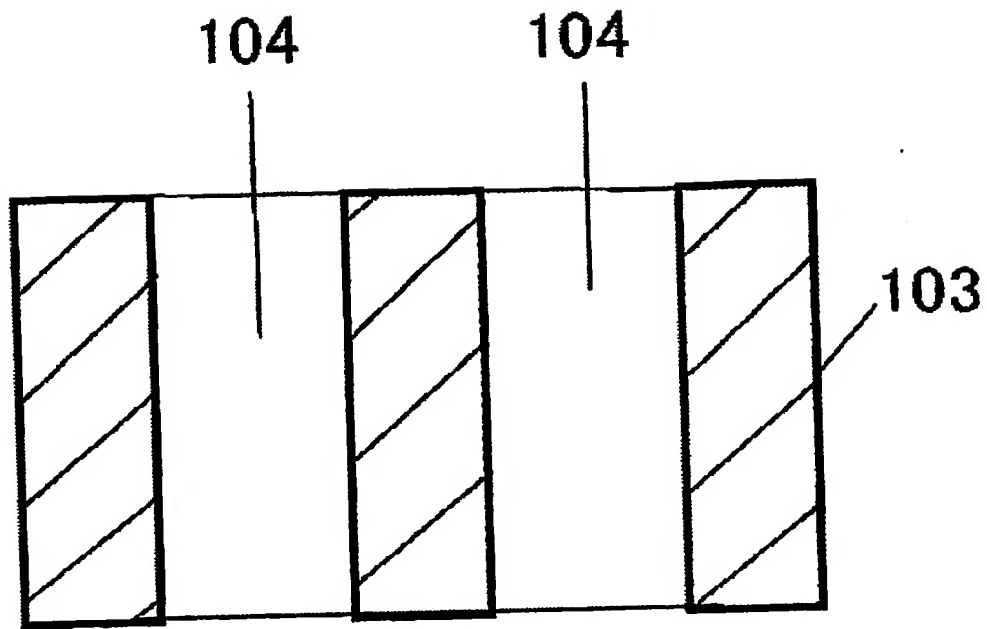
【図18】



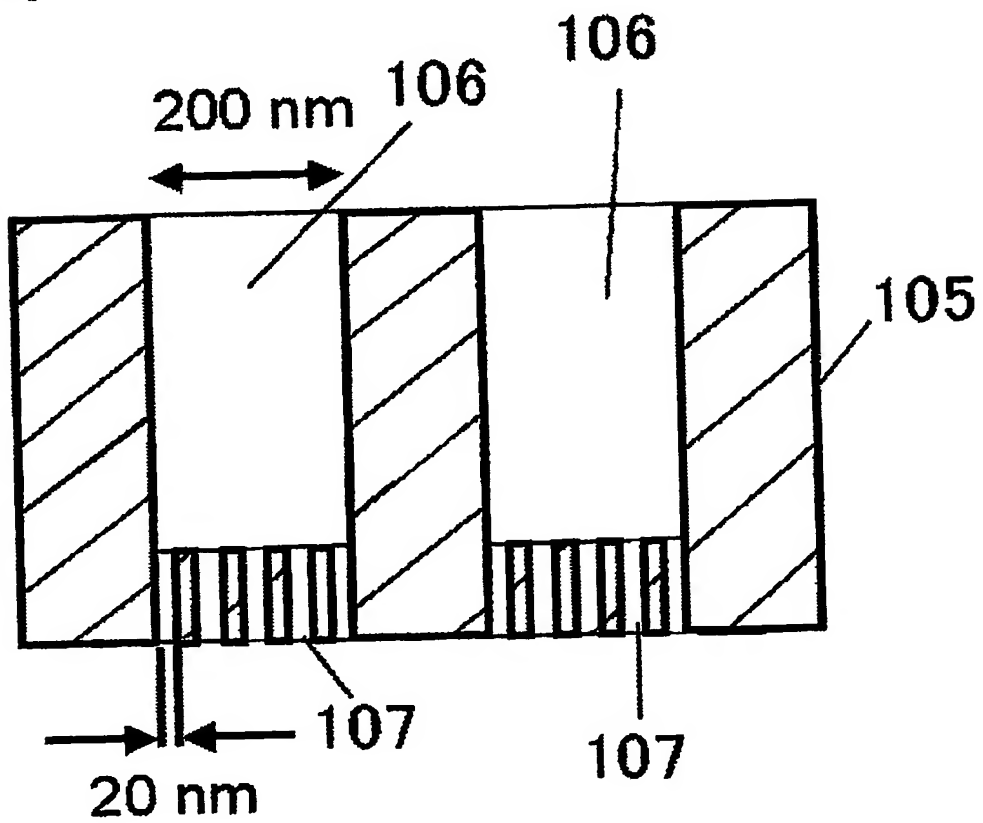
【図19】



【図 20】



【図 21】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 目標酸化物を、電解することなく直接所望の酸化物のナノホールアレイを製造する方法、構造耐性を有するナノホールアレイ及びそのナノホールアレイの各種有用な用途を提供すること。

【解決手段】 遷移元素、I A族元素、I I A族元素、I I I B族元素、I V B族元素、V B族元素、またはV I B族元素からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液に、酸化物からなりナノ構造体を有するテンプレートを浸漬し、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する。

【選択図】 図2

特願 2002-383495

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日

2001年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内

氏名

財団法人大阪産業振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**